

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-087418

(43)Date of publication of application : 31.03.1997

(51)Int.Cl.

C08K 3/04

C08K 7/06

C08L101/00

H01B 1/24

(21)Application number : 07-270612

(71)Applicant : KUREHA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 25.09.1995

(72)Inventor : OUCHI KIYOMI
TADA MASATO

(54) SYNTHETIC RESIN COMPOSITION AND SYNTHETIC RESIN MOLDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition useful as an antistatic material, capable of stably providing a synthetic resin molding having 105 to 1010Ωcm volume specific resistance, comprising a synthetic resin and a carbon precursor particle having a specified carbon content.

SOLUTION: This resin composition comprises (A) a synthetic resin (preferably a polyamide, a polyethylene terephthalate, etc.) and (B) a carbon precursor particle having 85-97wt.% carbon content and not completely carbonized (preferably particles having 104 to 108Ωcm volume specific resistance and ≤0.1mm average particle diameter). The addition of electroconductive fibers to the composition preferably improves mechanical characteristics such as strength, etc., and sliding characteristics besides adjustment of volume specific resistance of a synthetic resin molding. Carbon fibers having 100-500μm average fiber length are preferable as the electroconductive fibers. The component B, for example, is obtained by infusibilizing a thermoplastic resin such as a polyacrylonitrile, etc., in an oxidizing atmosphere and heating and baking in an inert atmosphere.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.05.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3636516

[Date of registration] 14.01.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-87418

(43)公開日 平成9年(1997)3月31日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 3/04	K A B		C 0 8 K 3/04	K A B
7/06	K C J		7/06	K C J
C 0 8 L 101/00			C 0 8 L 101/00	
H 0 1 B 1/24			H 0 1 B 1/24	Z

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平7-270612	(71)出願人	000001100 呉羽化学工業株式会社 東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号
(22)出願日	平成7年(1995)9月25日	(72)発明者	大内 清美 福島県いわき市錦町落合16 呉羽化学工業 株式会社錦総合研究所内
		(72)発明者	多田 正人 福島県いわき市錦町落合16 呉羽化学工業 株式会社錦総合研究所内

(54)【発明の名称】 合成樹脂組成物及び合成樹脂成形物

(57)【要約】

【目的】 制電材料として有用な体積固有抵抗が $10^5 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ の合成樹脂成形物を安定的に製造可能な合成樹脂組成物及び体積抵抗が $10^5 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ の合成樹脂成形物を提供する。

【構成】 合成樹脂と炭素含有量が85～97%の炭素前駆体粒子とからなる合成樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 合成樹脂と炭素含有量が 85～97%の炭素前駆体粒子とからなる合成樹脂組成物。

【請求項 2】 請求項 1 記載の合成樹脂組成物が更に導電性繊維を含有する合成樹脂組成物。

【請求項 3】 導電性繊維が炭素繊維である請求項 2 に記載の合成樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 3 記載の合成樹脂組成物において、合成樹脂 100 重量部、炭素前駆体 A 重量部、炭素繊維 B 重量部としたとき、A と B が下記式 (1) 及び (2) を満足する合成樹脂組成物。

$$A+B \geq 20 \quad (1)$$

$$A/B \geq 0.1 \quad (2)$$

【請求項 5】 合成樹脂と炭素含有量が 85～97%の炭素前駆体粒子とからなる体積固有抵抗が $10^5 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ の合成樹脂成形物。

【請求項 6】 請求項 5 記載の合成樹脂成形物が更に導電性繊維を含有する合成樹脂成形物。

【請求項 7】 導電性繊維が炭素繊維である請求項 6 に記載の合成樹脂成形物。

【0001】

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】 本発明は、 $10^5 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ の体積固有抵抗を有する合成樹脂成形物を安定的に製造することを可能とする合成樹脂組成物及びこの合成樹脂組成物を成形した合成樹脂成形物に関する。

【0002】

【従来の技術】 $10^5 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ の体積固有抵抗をもつ合成樹脂成形物は、制電材料として、静電気を除去する必要がある分野で強く求められている。従来、 $10^5 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ の体積固有抵抗をもつ合成樹脂成形物を安定して再現性良く製造することは極めて困難であった。一般に合成樹脂は電気抵抗が $10^{12} \Omega \text{cm}$ 以上と極めて高いため、 $10^5 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ の体積固有抵抗の成形物を得るには、合成樹脂に電気抵抗の小さい充填材を添加して成形する方法が用いられてきた。例えば、金属繊維、炭素繊維、金属粉末、カーボンブラックなどの電気抵抗の小さい（例えば炭素繊維の場合は体積固有抵抗が $1 \times 10^{-3} \sim 15 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 程度である）充填材と合成樹脂とを混合し成形し、成形物の体積固有抵抗を調整する方法が用いられてきた。しかしながら、上述のような充填材と合成樹脂とからなる混合物を成形して合成樹脂組成物を製造する場合は、充填材と合成樹脂の体積固有抵抗が大きくかけ離れているため、得られる成形体の体積固有抵抗は充填材の含有量に対して急激な変化を示す。特に成形物の体積固有抵抗が $10^5 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ 程度の領域において充填材の添加量に対する成形物の体積固有抵抗の値の変化が急激である。そのため、 $10^5 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ の体積固有抵抗をもつ合成樹脂成形物を安定して製造することは極めて困難であった。

【0003】

【発明が達成しようとする課題】 本発明の課題は、 $10^5 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ の体積固有抵抗をもつ合成樹脂成形物を提供すること及び該成形物を安定して製造することを可能とする合成樹脂組成物を提供することである。

【0004】

【課題を達成するための手段】 本願第 1 発明の合成樹脂組成物は、合成樹脂と炭素含有量が 85～97%の炭素前駆体粒子とからなる。また本願第 2 発明の合成樹脂成形物は、合成樹脂と炭素含有量が 85～97%の炭素前駆体粒子とからなり、 $10^5 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ の体積固有抵抗を有するものである。

【0005】 本願第 1 発明の合成樹脂組成物及び第 2 発明の合成樹脂成形物の製造に使用する合成樹脂は特に制限されないが、ポリアミド、ポリアセタール、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリイソブレン、ポリブテン、ポリ p-キシレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンオキシド、ポリウレタン、ポリジメチルシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル、ABS 樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィドケトン、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリエーテルニトリル、全芳香族ポリエステル、フッ素樹脂、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリアミノビスマレイミド、トリアジン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ジアリルテレフタレート樹脂、またはこれらの変性物が好ましい。また上記合成樹脂から選ばれた 2 種以上の混合物も好適に使用できる。

【0006】 本願第 1 発明及び第 2 発明に使用する炭素前駆体は有機物を不活性雰囲気中で $400 \sim 900^\circ \text{C}$ で焼成して得ることができる。これらの炭素前駆体は、例えば、石油タール、石油ピッチ、石炭タール、石炭ピッチ等のタールまたはピッチを加熱し芳香族化と重縮合を行い、必要に応じて酸化雰囲気中において酸化・不融化石、更に不活性雰囲気中において加熱・焼成する方法、或いはポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル等の熱可塑性樹脂を酸化雰囲気中において不融化石を行い、更に不活性雰囲気中で加熱・焼成する方法、フェノール樹脂、フラン樹脂等の熱硬化性樹脂を加熱硬化後不活性雰囲気中で加熱・焼成する方法等により製造することができる。有機物を不活性雰囲気中で加熱・焼成すると焼成温度の上昇に伴って得られる焼成体の炭素含有量は上昇する。炭素前駆体の炭素含有量は焼成温度を適正に設定することによって容易に制御することができる。本発明においては炭素含有量が 85～97 重量%の完全に炭素化していない炭素前駆体が用いられる。炭素前駆体の炭

素含有量が85重量%未満の場合は炭素前駆体の体積固有抵抗が大きく、合成樹脂組成物を成形して得られる合成樹脂成形物の体積固有抵抗が $10^{10} \Omega \text{cm}$ 以下にすることが困難となる。また、炭素含有量が97重量%を越えると、炭素前駆体の体積固有抵抗が小さくなりすぎ、合成樹脂組成物を成形して得られる成形物の体積固有抵抗が炭素前駆体の添加量に対して急激に変化するのを希望する体積固有抵抗を有する合成樹脂成形物を安定して再現性良く製造することが困難となる。上記炭素前駆体は、体積固有抵抗が $10^2 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ のものが好ましく、更に好ましくは $10^4 \sim 10^8 \Omega \text{cm}$ である。炭素前駆体は粉碎され、炭素前駆体粒子として使用される。炭素前駆体粒子は、平均粒径が1mm以下、より好ましくは0.1mm以下のものが用いられる。平均粒径が1mmを超えると合成樹脂組成物を成形して得られる合成樹脂成形物の表面の荒れが顕著になる。

【0007】また、上記合成樹脂組成物に、更に、金属繊維、炭素繊維、ウイスキー、導電層を表面に形成した各種合成繊維、セラミックス繊維などを添加することによって、合成樹脂組成物を成形して得られる成形物の体積固有抵抗の調整に加えて、強度等の力学特性並びに摺動特性の改善も行うことができる。この目的のためには、上記導電性繊維のうち、炭素繊維が特に好ましい。炭素繊維としては、セルロース系、ポリアクリロニトリル系、リグニン系、ピッチ系等種々のタイプのものが使用可能である。炭素繊維は平均繊維長が50~1000 μm のものが好ましく、100~500 μm のものがより好ましい。平均繊維長が50 μm 以下の炭素繊維を用いると機械的性質の改善効果が小さい。一方、平均繊維長が1000 μm 以上の炭素繊維を用いると、射出成形、押出成形等による合成樹脂組成物の成形性が低下すると共に、合成樹脂組成物を成形して得た合成樹脂成形物の強度特性等の特性の異質性が顕著になる。

【0008】本発明では、合成樹脂100重量部、炭素前駆体A重量部、炭素繊維B重量部としたとき、AとBが下記式(3)及び(4)を満足することが好ましい。

$$A+B \geq 20 \quad (1)$$

$$A/B \geq 0.1 \quad (2)$$

上記(1)及び(2)式が満足されない場合は、合成樹脂組成物を成形して得られる合成樹脂成形物の体積固有抵抗が $10^5 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ に制御することが困難となる。

【0009】本願第1発明の合成樹脂組成物は、合成樹脂の粉末又はペレットと炭素前駆体粒子に、必要により導電性繊維を添加したものを、タンブラーミキサー、ヘンシェルミキサー等の混合機で混合したままの状態でも使用可能であるが、これらの混合物を押し出し式のペレタイザー等を用いてペレット状に成形したものが成形機への安定な供給等の点で好ましい。本願第1発明の合成樹脂組成物を射出成形、押出成形等により成形すること

により、種々の形状の $10^5 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ の体積固有抵抗を有する合成樹脂成形物を容易に再現性良く製造することができる。また、本発明では本発明の目的の範囲内で、可塑剤、滑剤、耐候性改良剤、熱安定剤などの加工助剤等を併用することは何等差し支えない。

【0010】

【作用及び効果】本発明で使用される炭素前駆体は、炭素含有量が85~97重量%の完全には炭素化されておらず、その体積固有抵抗が $10^2 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ 程度である。かかる炭素前駆体を合成樹脂に混合して得た組成物を成形した合成樹脂成形体は、炭素前駆体の添加量の増大に伴って体積固有抵抗が急激に減少することがない。そのため、合成樹脂成形体の体積固有抵抗を容易に再現性よく $10^5 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ の範囲に制御することができる。体積固有抵抗が $10^5 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ の合成樹脂成形体は制電性が要求される分野に効果的に使用される。

【0011】

【実施例】さらに、本発明を実施例を示して説明する。

但し、本発明は以下に示す実施例に限定されるものではない。

【0012】(参考例1) (炭素前駆体粒子C1の製造)。

軟化点210℃、キノリン不溶分1重量%、H/C原子比0.63の石油系ピッチ68kgとナフタレン32kgとを、攪拌翼のついた内容積300Lの耐圧容器に仕込み、190℃に加熱し溶解混合した後、80~90℃に冷却して押し出し、直径が約500 μm の紐状成形体を得た。ついで、この紐状成形体を長径と長さの比が約1.5になるよう粉碎し、得られた粉碎物を93℃に加熱した0.53%ポリビニルアルコール(ケン化度88%)水溶液中に投下し、攪拌分散し、冷却して球状ピッチ成形体を得た。さらに濾過を行い水分を除去し、球状ピッチ成形体の約6倍量のn-ヘキサンでピッチ成形体中のナフタレンを抽出除去した。この様にして得られた球状ピッチ成形体を加熱空気を通しながら180℃で1時間保持して酸化処理を行い酸化ピッチを得た。この酸化ピッチを窒素気流中で600℃で1時間熱処理して炭素前駆体を得た。この炭素前駆体を粉碎して、平均粒径が約22 μm の炭素前駆体微粒子とした。この炭素前駆体粒子の炭素含有量は94%であった。この炭素前駆体粒子を、炭素前駆体粒子Aと呼ぶことにする。上記酸化ピッチを粉碎して得られた粒径150 μm 以下の粉末13gを、断面積80 cm^2 の円筒金型に充填し圧力196MPaで成形し成形体を得た。この成形体を窒素気流中で上述の炭素前駆体粒子の製造法における熱処理温度と同一温度である600℃で1時間熱処理して、炭素前駆体の体積固有抵抗測定用試料(成形体)を得た。この試料についてJIS K 6911に準拠し体積固有抵抗を測定した。その結果体積固有抵抗は $6 \times 10^5 \Omega$

cmであった。

【0013】（参考例2）（炭素前駆体粒子C2の製造）

参考例1と同様にして得た球状ピッチ成形体を加熱空気を通しながら260℃で1時間保持して酸化処理を行い酸化ピッチを得た。この酸化ピッチを窒素気流中で600℃で1時間熱処理した後、粉碎し、平均粒径が約25μmの炭素前駆体粒子とした。この炭素前駆体粒子の炭素含有量は92.0%であった。この炭素前駆体粒子を、炭素前駆体粒子Bと呼ぶことにする。参考例1と同様の方法で測定した炭素前駆体（熱処理温度600℃）の体積固有抵抗は $3 \times 10^6 \Omega \text{cm}$ であった。

【0014】（参考例3）（炭素前駆体粒子C3の製造）

熱処理温度を800℃とした以外は参考例2と同様にして炭素前駆体粒子を製造した。この炭素前駆体粒子の平均粒径は約27μm、炭素含有率は98%であった。この炭素前駆体粒子を炭素前駆体粒子Cと呼ぶことにする。参考例1と同様の方法で測定した炭素前駆体（熱処理温度800℃）の体積固有抵抗は $5 \times 10^{-1} \Omega \text{cm}$ であった。

【0015】（実施例1）炭素前駆体粉末（C1）1kg（7.7重量部）、石油ピッチ系炭素繊維（呉羽化学工業製、M107T）6kg（46.2重量部）、ポリアリーレンスルフィド樹脂（呉羽化学工業（株）製、W214、PASと略記する。）を13kg（100重量部）を秤量し、100リットルタンブラーミキサーへ投入混合し、混合物を得た。得られた混合物を乾燥後、

45mmφ二軸押し出し機へ供給し、シリンダー温度280～310℃にて混練・押出を行い、ペレット状合成樹脂組成物を得た。得られた合成樹脂組成物を射出成型機（東芝機械製IS75）へ供給し、シリンダー温度290～330℃、金型温度約150℃にて100mm×130mm、厚さ3mmの板状成形物を得た。得られた板状の合成樹脂成形物10個について、ASTM D-257に従い、体積固有抵抗を測定したところ平均値が $5 \times 10^5 \Omega \text{cm}$ であった。

【0016】（実施例2～10）各種合成樹脂、炭素前駆体粒子（C1またはC2）及び／または炭素繊維の組み合わせについて実施例1と同様にしてペレット状合成樹脂組成物を得た。また実施例1と同様にして合成樹脂組成物を成形し、得た板状合成樹脂成形物の体積固有抵抗を測定した。

【0017】（比較例1）炭素含有量が98%、体積固有抵抗が $5 \times 10^{-1} \Omega \text{cm}$ の炭素粉末（C3）1.0kg、炭素繊維6kg、ポリアリーレンスルフィド樹脂13kgを秤量し混合、混練を行いペレット状合成樹脂組成物を得た。得られた合成樹脂組成物について、実施例1と同様に体積固有抵抗を測定したところ、 $3 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ であった。合成樹脂組成物についての合成樹脂の種類、炭素前駆体粒子の種類、及び組成、該合成樹脂組成物を成形して得た合成樹脂成形物の体積固有抵抗の値を、実施例1の結果とあわせて表1に示す。

【0018】

【表1】

表1 合成樹脂組成物の配合及び成形体の体積固有抵抗

	合成樹脂組成物					合成樹脂成形物
	合成樹脂		炭素前駆体粒子		炭素繊維	体積固有抵抗
	種類	量 kg	種類	量 kg	量 kg	平均 $\Omega \text{ cm}$
実施例 1	PAS	13	C1	1 (7.7)	6 (46.2)	5×10^5
実施例 2	PAS	12	C1	4 (33.3)	4 (33.3)	6×10^6
実施例 3	PAS	12	C1	5 (41.7)	3 (25.0)	4×10^8
実施例 4	PAS	13	C1	4 (33.3)	3 (23.1)	5×10^7
実施例 5	PAS	13	C2	1 (7.7)	6 (46.2)	5×10^6
実施例 6	PAS	13	C2	5 (41.7)	3 (23.1)	4×10^8
実施例 7	PAS	13	C2	7 (53.8)	0 (0)	9×10^9
実施例 8	PAS	12	C2	8 (66.7)	0 (0)	2×10^8
実施例 9	PVC	13	C2	4 (33.3)	3 (23.1)	3×10^7
実施例10	PEEK	13	C2	4 (33.3)	3 (23.1)	7×10^6
比較例 1	PAS	13	C3	1 (7.7)	6 (46.2)	3×10^3

PAS: ポリアリーレンスルフィド樹脂 (呉羽化学工業 (株) 製、W214)

PVC: 塩化ビニル樹脂 (呉羽化学工業 (株) 製、S901)

PEEK: ポリエーテルエーテルケトン

炭素前駆体粒子及び炭素繊維の量の括弧内の数字は合成樹脂100重量部に対する重量部を表す。